

DERWENT-ACC-NO: 1989-002510

DERWENT-WEEK: 198901

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sterilisation of porous organic hollow yarn membrane -
by silver plating after treatment with acid solns. contg.
tin and palladium ions

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI RAYON CO LTD[MITR]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0115000 (May 12, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 63278506 A	November 16, 1988	N/A	004	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 63278506A	N/A	1987JP-0115000	May 12, 1987

INT-CL (IPC): B01D013/01

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63278506A

BASIC-ABSTRACT:

The porous organic hollow yarn membrane having penetrated micro pores is loaded with a housing. A filter module is formed by fixing a water-tight opening end to the housing. Aq. acid soln. contg. bivalent Sn ions, and bivalent palladium ions, and Ag plating soln. contg. complexing and reducing agents are successively filtered from one side of the membrane to the other side.

ADVANTAGE - Ag plating is performed not only on the surface of the membrane but the surface of the pores, without decreasing the permeability of the membrane.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: STERILE POROUS ORGANIC HOLLOW YARN MEMBRANE SILVER PLATE AFTER
TREAT ACID SOLUTION CONTAIN TIN PALLADIUM ION

DERWENT-CLASS: D22 J01

CPI-CODES: D09-A01A; J01-C03;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-000978

PAT-NO: JP363278506A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63278506 A

TITLE: ADDITION OF DISINFECTANT PROPERTY TO POROUS ORGANIC
HOLLOW FILAMENT MEMBRANE

PUBN-DATE: November 16, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UCHIDA, AKITAKA

TSUTSUI, YUTAKA

TSUBOI, YASUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

mitsubishi rayon co ltd

N/A

APPL-NO: JP62115000

APPL-DATE: May 12, 1987

INT-CL (IPC): B01D013/01

US-CL-CURRENT: 210/192, 210/500.23

ABSTRACT:

PURPOSE: To add disinfection property to hollow filament membrane in a filtration module by plating the pore surface of porous hollow filaments by successively running an aq. acid soln. contg. Sn²⁺ ion, aq. acid soln. contg. Pd²⁺ ion and silver plating soln. through the hollow filaments.

CONSTITUTION: In a filtration module which is made by putting porous polyethylene hollow filament membrane, etc., in a housing, and burying and fixing its opening end with urethane resin, etc., a hydrochloric acid soln. of tin (II) chloride is filtered with the module, after the hollow filament membrane in the module is made hydrophilic. The hollow filament membrane is washed with deionized water, and thereafter a hydrochloric acid soln. of palladium chloride is run through the hollow filaments and again the filament membrane is washed with deionized water. Then, the plating soln. contg. silver ion such as silver nitrate, etc., complexing agent such as ethylenediamine, etc., and reducing agent such as potassium sodium tartrate, is run through the hollow filaments. Thereby, an electroless plated hollow filament membrane is obtd.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-278506

⑬ Int.Cl.⁴
B 01 D 13/01識別記号 庁内整理番号
6953-4D

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 多孔質有機中空糸膜への殺菌性付与方法

⑯ 特 願 昭62-115000

⑰ 出 願 昭62(1987)5月12日

⑱ 発 明 者 内 田 晃 誉 愛知県名古屋市中区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社内

⑲ 発 明 者 筒 井 豊 愛知県名古屋市中区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社内

⑳ 発 明 者 坪 井 康 愛知県名古屋市中区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社内

㉑ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉒ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質有機中空糸膜への殺菌性付与方法

2. 特許請求の範囲

1) 微小空孔が外壁面から内壁面にかけて連通した微小空孔を有する多孔質有機中空糸膜をハウジング内に収納し、その開口端をハウジングに液密に固定して濾過モジュールを作成し、中空糸膜の一方の面から他方の面にむけて2価の銅イオンを含む酸性水溶液、次いで2価のバリウムイオンを含む酸性水溶液、次いで銀イオン、錯形成剤及び還元剤を含む銀メッキ液を順に濾過せしめる多孔質有機中空糸膜への殺菌性付与方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は多孔質有機中空糸膜への殺菌性付与方法に関する。

(従来技術)

近年、清浄な水に対する要求は超LSI製造等

の先端産業分野、病院等の医療分野、あるいは飲料水等の一般過程分野等広範囲にわたっている。

水の浄化方法としては特に細菌の除去を目的とする場合は細菌を阻止可能な膜で濾過する方法あるいはこれと活性炭、イオン交換法等との組合せが広く採用されている。特に膜としては多孔質ポリオレフィン中空糸膜が細菌を阻止し、しかも比較的高い濾過水量を得易いことから注目されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、細菌を阻止する膜を用いて細菌を含む水を濾過すると、膜は細菌を阻止するものの、膜自体は殺菌性を有していないため、膜の上流側に細菌が蓄積し、そこで細菌が繁殖したり、細菌の代謝産物による悪臭が発生するという問題が生ずる場合がある。

これを阻止するために活性炭として銀コート活性炭を用いたり、紫外線ランプを照射して、濾過モジュール内の殺菌を行なう等の方法がとられている。

しかし、銀コート活性炭ではある程度の効果はあるものの、銀コート活性炭に接触あるいはその極く近傍にある水に殺菌効果が働くのみで濾過される水全体に対する殺菌効果は比較的弱く、細菌が残存して、膜面で細菌が繁殖する場合もある。又、紫外線ランプによるものは常時ランプを点灯していなければならない、経済性、操作性に問題があるだけでなく、紫外線が眼にあたると眼を痛めるという問題もある。

本発明はこのような状況に鑑みなされたものであり、容易に多孔質有機中空糸膜に殺菌性を付与する方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

即ち、本発明の要旨は微小空孔が外壁面から内壁面にかけて連通した微小空孔を有する多孔質有機中空糸膜をハウジング内に収納し、その開口端をハウジングに液密に固定して濾過モジュールを作成し、中空糸膜の一方の面から他方の面にむけて2価の錫イオンを含む酸性水溶液、次いで2価のバリウムイオンを含む酸性水溶液、次いで銀

イオン、錯形成剤及び還元剤を含む銀メッキ液を順に濾過せしめる多孔質有機中空糸への殺菌性付与方法にある。

本発明において処理の対象となる中空糸膜としては限外濾過膜、精密濾過膜等が好ましく用いられ、その素材としてはどのような素材のものも用い得、セルロース系、ポリカーボネート系、ポリスルホン系、ポリイミド系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系、ポリオレフィン系などを例示でき、これらの中では熔融紡糸、延伸により多孔質化したポリオレフィン中空糸が細菌を阻止可能な膜の中では透水量の高いこと、製造にあたって添加物を必要とせず、従って、膜に不純物が含まれる可能性が少ないことから好ましく用いられる。

中空糸膜を用いた濾過モジュールとしては通常濾過に用いられるものであればどのような形状のものでもよく、中空糸をU字形にしてハウジング内に収納し、開口端をポッティング樹脂で液密に固定し、ポッティング樹脂で中空糸膜の内部と外

部とを隔離したもの、中空糸膜束を直線状にしてハウジング内に収納し、両開口端を固定したもの等を例示できる。

モジュールハウジング材質としては酸性水溶液、銀メッキ液により変質しないものであれば特に限定されるものではないが、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ポリカーボネート等の樹脂が好ましく用いられる。ポッティング樹脂としてはポリウレタン、エポキシ樹脂等を用いることができる。

中空糸膜が親水性であればモジュールにした後、そのまま無電解メッキ処理を行なうとよいが、疎水性の場合はモジュールにする前又はモジュール化後に膜を親水性にする。この親水化処理は一時的な親水化でも恒久的な親水化でもよい。一時的な親水化であれば親水化処理の後常時水に漬けておくか、濾過の都度親水化する必要があるが、不純物等の混入の恐れが少ない。恒久的な親水化の場合はその後乾燥することもできる。一時的な親水化としてはアルコール等の水混和性有機溶剤あるいは界面活性剤水溶液等を濾過させた後、これ

らの液を水で置換・洗浄する方法をとることができる。恒久的な親水化としては親水性モノマーをグラフトさせるか、親水性ポリマーを表面にコートして架橋させる方法等をとることができる。

本発明においては、モジュールに組んだ後無電解メッキを行なう。無電解メッキ法としては無電解銀メッキができる方法であればどのような方法をも採用することができるが、例えば下記の方法をとることができる。

即ち、まず、該中空糸膜に2価の錫イオンを含む酸性水溶液を通液することにより、電解メッキ用の感受性化処理を行なう。2価の錫イオンとしては塩化第1錫が好ましく用いられ、塩化第1錫水溶液を酸性にするためには塩酸を用いることができる。塩化第1錫の濃度としては10～30g/ℓ、塩酸濃度としては20～60mℓ/ℓ程度であることが好ましい。この水溶液には上記感受性化を損なわない限りは他の成分を添加することができ、例えば界面活性剤等を添加することもできる。通液時間即ち、膜と該水溶液との接触時間

は温度によっても異なり、温度が室温の場合は4～5分以上であることが好ましい。次に脱イオン水でモジュール内の錫イオン水溶液を充分洗浄・除去した後、2価のパラジウム溶液を含む酸性水溶液を通液して中空糸膜の活性化処理を行なう。この活性化処理の条件は通常は無電解メッキで用いられる活性化処理の条件をそのまま用いればよく、例えば、パラジウムイオンとしては塩化パラジウムを用いることができ、塩化パラジウムの濃度は0.1～0.5 g/lであることが好ましい。水溶液の酸性化には塩酸を1～5 ml/l用いることが好ましい。該酸性パラジウム水溶液と中空糸膜との接触時間は室温の場合4～5分以上とするのが好ましい。該処理後、再び、脱イオン水を用いてモジュール内を充分に洗浄し、次いで銀メッキ処理を行なう。

銀メッキ処理は銀イオン、錯形成剤、還元剤を含む銀メッキ液を中空糸膜に通液させることにより行なう。銀イオンを与える銀塩としては水溶性のものであればどのようなものも用い得るが、通

常、硝酸銀が用いられる。銀の濃度は目的とする銀の付着量、メッキ条件等を勘案して適宜設定すればよい。錯形成剤は銀と安定な錯イオンを形成するような化合物であればどのようなものも用いることができるが、アンモニア及び各種のアミン類を好ましい例として挙げるができる。錯形成剤の銀に対するモル比は1倍以上必要である。還元剤は銀イオンの標準単極電位が+0.81 Vと極めて高いため弱い還元力のものでよく、通常、ブドウ糖、ロッシェル塩、ホルマリン等が用いられる。

この銀メッキ液と中空糸膜との接触時間は目的とする銀付着量等を勘案して適宜設定すればよい。なお、銀メッキ液の中空糸膜内の透過速度は比較的遅くする方がメッキ状態の良好なものを得るのに好ましい。

(実施例)

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

多孔質ポリエチレン中空糸膜（内径275 μm、空孔率70%、商品名EHF、三菱レイヨン製）の束を内径9 cm、長さ10 cmの透明ポリ塩化ビニルパイプの中にU字状に挿入し、開口端をポリウレタン樹脂で包埋固定し、膜面積96 cm²のモジュールとした。このモジュールに対し、室温下で中空糸膜の外壁面から内壁面に向けてエタノール100 mlを20 ml/minの速度で流して中空糸膜を親水化した。次いでモジュール内を脱イオン水で充分洗浄してエタノールを該水で置換した後、塩化第1錫20 g/l、塩酸20 ml/lを含有する第1錫の塩酸溶液50 mlをこの中空糸膜モジュールで濾過し、該中空糸膜を脱イオン水200 mlで洗浄し、次いで塩化パラジウム0.2 g/l、塩酸2.5 ml/lを含有するパラジウム塩酸水溶液50 mlを通液し、再び脱イオン水200 mlで洗浄した。各処理液による処理時間は各々5分間の通液処理とした。次に銀メッキ浴として、硝酸銀0.5 g/l、エチレンジアミン3.2 g/l、酒石酸ナトリウムカリウ

ム9.8 g/lを溶解させた液を用い、これを液流速2 ml/minで50 ml通液した。こうして得られた無電解銀メッキ中空糸膜モジュールを脱イオン水で充分洗浄した。このモジュールに中空糸膜の内側から外側に向けて流れるように活性炭で処理した水道水を1日8時間で10日間通水した後、モジュール内の水を抜かず常温で10日間放置した。その後、再び通液テストを行なったが、濾過された水に悪臭は感じられなかった。又、通液再開後の透水量は初期透水量とほぼ同程度であった。又、同様にして無電解銀メッキしたモジュールの1つを分解して中空糸膜を取出し、走査型電子顕微鏡及びX線マイクロアナライザーで観察したところ、中空糸の内壁面、外壁面は勿論のこと、中空糸膜微細孔表面にも銀が付着していた。

なお、比較のため、無電解銀メッキ処理（第2錫酸性水溶液処理、パラジウム塩酸性水溶液処理、銀メッキ処理の一連の処理）を行なわないモジュールを準備し、上記と同様の通水処理を行なった

ところ、通水再開後の初期透過液からは悪臭が感じられ、再開後の透水量も初期透水量の80%程度と小さいものであった。

このことから本発明の殺菌性付与方法を行なった多孔質中空糸膜は優れた効果を有することがわかる。

(発明の効果)

本発明の殺菌性付与方法は、多孔質中空糸膜の内外壁面のみならず微細孔表面を積極的に銀メッキでき、しかも中空糸膜の透水量を低下せしめることがないという特徴を有する。

細菌を阻止する中空糸膜を用いた濾過においては該膜の上流側に細菌が堆積、そこで繁殖するという問題があり、銀コート活性炭の併用では該活性炭と水との接触効率が低いために充分殺菌し得ないという問題があったのに対し、細孔表面が銀メッキされていると被濾過水中の細菌は濾過される水と共に細孔表面近傍に引き寄せられるため殺菌効果が高くなるという特徴を有する。

本発明においては無電解銀メッキ法として、各

処理液を順次多孔質中空糸膜で濾過するという方法を採用することにより初めて多孔質中空糸膜の微細孔表面に銀を付着させることが可能となったものである。従来の蒸着法、銀メッキ法では中空糸膜内外表面への付着は可能なものの、微細孔表面への付着は困難であり、微細孔部分に銀コートしようとするとき微細孔をつぶさざるを得なかったのに比べ、本発明の方法はそのような欠点を有さずに確実に微細孔表面に銀メッキができる優れた方法である。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉沢 敏夫

